

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-177411
(43)Date of publication of application : 27.06.2003

(51)Int.Cl. G02F 1/1339
B05C 5/00
B05C 11/00
B05D 1/26
G02F 1/13

(21)Application number : 2002-333806
(22)Date of filing : 29.09.1994

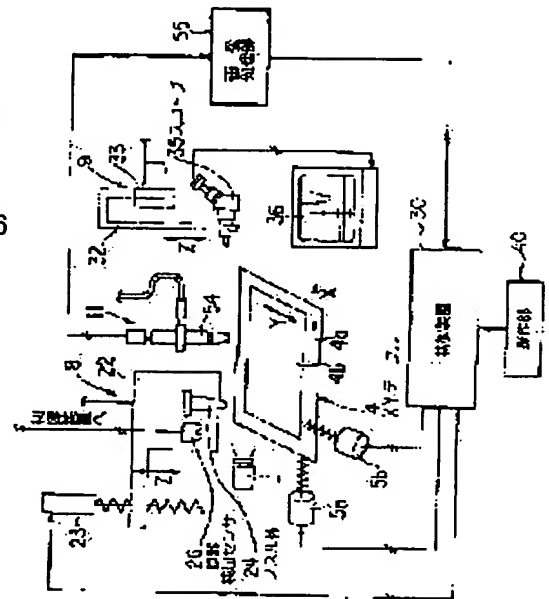
(71)Applicant : SHIBAURA MECHATRONICS CORP
(72)Inventor : HARA AKIRA
NAKAI AKIRA

(54) COATING APPLICATOR AND COATING APPLICATION METHOD FOR SEALANT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating applicator for a sealant which can apply the sealant to a substrate with good accuracy without staining the substrate and can apply the sealant to the determined position of the substrate even if the position of the substrate is not fixed.

SOLUTION: The coating applicator which is provided with a nozzle body 24 for discharging the sealant to be coated to the substrate 6 above a table 4 placed on with the substrate 6 and applies the sealant discharged from the nozzle body to the substrate by movement of the table is furnished with an alignment camera 54 for imaging the substrate placed on the table and a controller 30 for determining the actual position of the substrate on the table and a preset position in accordance with the imaging signal from the alignment camera and correcting the driving of the table in the coating application of the sealant to the substrate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.11.2002
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.08.2004
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-19345
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 16.09.2004
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-17741

(P2003-17741A)

(43) 公開日 平成15年1月17日 (2003.1.17)

(51) Int.Cl.

H 0 1 L 33/00

識別記号

F I

H 0 1 L 33/00

データベース (参考)

C 5 F 0 4 1

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-10474 (P2002-10474)

(22) 出願日 平成14年1月18日 (2002.1.18)

(31) 優先権主張番号 特願2001-80739 (P2001-80739)

(32) 優先日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2001-80740 (P2001-80740)

(32) 優先日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2001-129492 (P2001-129492)

(32) 優先日 平成13年4月26日 (2001.4.26)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005290

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 吉田 清輝

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河電気工業株式会社内

(74) 代理人 100090022

弁理士 長門 侃二 (外2名)

Fターム (参考) 5F041 AA04 AA40 CA04 CA05 CA34

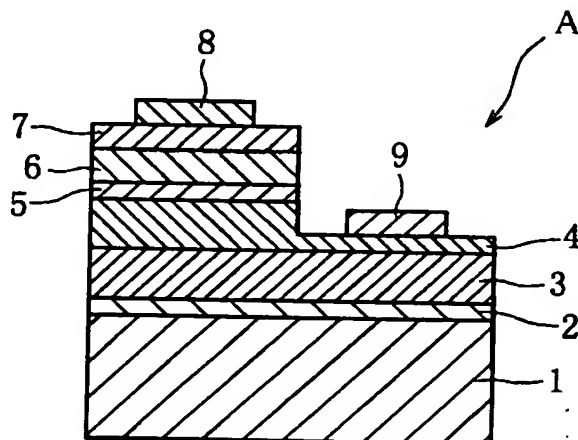
CA40 CA66

(54) 【発明の名称】 G a N系発光素子

(57) 【要約】

【課題】 高輝度で発光し、そして紫外から赤外までの波長領域の光を発光し、更には白色発光も可能である G a N系発光素子が提供される。

【解決手段】 この G a N系発光素子は、活性層 5 が、Nと、A s, P, S bの1種または2種以上とを含む G a N系化合物半導体で構成されている。そして、この G a N系化合物半導体としては、組成: $G a N_{1-x-y} A s_y P_y$ (ただし、x, yは同時にゼロではなく、 $0 < x + y < 1$ を満足する数である) のものが好適である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性層が、2種以上のV族元素を含むGaN系化合物半導体で形成されていることを特徴とするGaN系発光素子。

【請求項2】 基板の上に、GaNから成るバッファ層、活性層を構成するGaN系化合物半導体よりもバンドギャップが大きいGaN系化合物半導体から成るクラッド層、p-AlGaNから成るp型クラッド層、前記GaN系化合物半導体から成る活性層、n-AlGaNから成るn型クラッド層、およびn-GaNから成るキャップ層がこの順序で積層された層構造を有し、前記キャップ層の上にはn型電極が形成され、前記p型クラッド層の上にはp型電極が形成されている請求項1のGaN系発光素子。

【請求項3】 前記活性層がノンドープGaNまたはノンドープGaNAsから成る請求項2のGaN系発光素子。

【請求項4】 前記活性層が、GaN系化合物半導体から成る島状の量子ドット構造を含んでいる請求項1のGaN系発光素子。

【請求項5】 前記島状の量子ドット構造が、前記GaN系化合物半導体の1または2分子層の自己整合によって形成されるものである請求項4のGaN系発光素子。

【請求項6】 前記活性層は、GaN系化合物半導体から成り、組成と発光層の面積が異なる発光領域である請求項1のGaN系発光素子。

【請求項7】 前記発光領域は、開口面積が異なる複数の開口を有するマスクを用いた選択成長法で形成される請求項6のGaN系発光素子。

【請求項8】 前記V族元素がNと、As、PおよびSbの群から選ばれる少なくとも1種である請求項1のGaN系発光素子。

【請求項9】 前記GaN系化合物半導体は、次式： $Ga_{1-x-y}N_xAs_yP_z$ （ただし、x、yは同時にゼロではなく、 $0 < x + y < 1$ を満足する数である）で示されるGaN系化合物半導体である請求項4、5、または6のGaN系発光素子。

【請求項10】 前記GaN系化合物半導体におけるGaの一部がInで置換されている請求項9のGaN系発光素子。

【請求項11】 前記活性層は多層構造になっている請求項1または4のGaN系発光素子。

【請求項12】 前記p型電極が、Pt/Au、Ni/Au、Ag/Au、Pd/Pt/Au、Pt/Ni/Au、またはAg/Ni/Auから成っている請求項2のGaN系発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はGaN系発光素子に関し、更に詳しくは、高輝度で発光し、しかも紫外から

赤外までの波長領域で発光可能であり、更には、白色発光も可能であるGaN系発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】バンドギャップエネルギーが大きいGaN系化合物半導体を活性層の構成材料として青色発光素子が開発されており、その一部は実用化されている。その場合、活性層のGaN系化合物半導体としては、例えばノンドープのInGaN、AlInGaNなどが用いられている。

【0003】例えば、特開平9-153642号公報には、サファイア基板の上に、GaNから成るバッファ層、ノンドープGaNから成るクラッド層、n-AlGaNから成り、バンドギャップエネルギーが大きい下部クラッド層、ノンドープInGaNから成る活性層を順次積層し、更にその上に、p-AlGaNから成り、バンドギャップエネルギーが大きい上部クラッド層、およびp-GaNから成るキャップ層を積層し、前記キャップ層の上にp型電極を形成し、前記下部クラッド層（n-AlGaN層）の上にn型電極を形成した青色発光素子が開示されている。

【0004】上記したような青色発光素子に関しては、最近、省エネルギーとの関係で、印加電圧が低くても高輝度で発光する性能が要求されている。その要求を満たすためには多くの課題を克服することが必要である。その課題の1つとして、活性層を構成するGaN系化合物半導体の結晶度を高めるといことがある。ところで、従来の活性層の構成材料として前に列記したGaN系化合物半導体は、いずれも、III-V族化合物半導体である。その場合、III族元素としては、Ga、In、Alの1種または2種以上が使用されている。しかし、V族元素としては、Nのみが使用されている。そして、例えば上記したInGaNの場合は、GaNとInNの2元混晶形態をとっている。

【0005】また、他の層の場合も同じであるが、活性層は、上記したIII族元素の供給源とN元素の供給源とを用い、例えばMOCVD法のようなエビタキシャル結晶成長法を適用して形成されている。その場合、用いる供給源の種類によっても異なるが、結晶成長温度は、概ね、850～1050℃に設定されている。

【0006】しかしながら、上記した温度域にあっては、V族元素であるNの蒸気圧が上に列記したIII族元素のそれと対比して相対的に高い。そのため、GaN系化合物半導体の結晶成長の進行過程で、Nは結晶格子点から離脱する傾向を示す。その結果、得られたエビタキシャル結晶は、Nが抜けた格子点を有している。このように、GaN系化合物半導体は、例えばGaAs、GaPのような同じIII-V族化合物半導体の場合に比べて結晶欠陥の発生頻度が高くなる。

【0007】このようなことから、活性層を上記したGaN系化合物半導体で構成した従来の発光素子の場合、

高輝度発光の実現にまだ成功していない。一方、Ga NとGa Asの2元混晶であるGa NAsや、Ga NとGa Pの2元混晶であるGa NPなどで活性層を構成した発光素子は赤色発光する。例えば、As組成比が10%程度のGa NAsを用いると赤色発光し、またGa NPの場合、Pを15%程度にすると同じく赤色発光することが報告されている(文献:K. Iwata, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 35(1996) L 1634)。

【0008】しかしながら、上記した2元混晶は、Ga N単体に比較してその融点や解離度が大きく異なっているので、その組成制御は非常に困難である。また、結晶成長温度が1000℃以上である場合は、As分圧やP分圧を十分に高くしないと、AsやPがエピタキシャル結晶の結晶格子点から離脱してしまうという問題もある。

【0009】そして、これらの2元混晶は、AsやPの組成比がわずかに変化しても、そのバンドギャップエネルギーは大きく変化する。そのため、発光波長も変化する。このように、上記した2元混晶を、設計目的通りの組成を有し、しかも結晶欠陥の少ないエピタキシャル結晶として得ることは非常に困難である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、活性層がGa N系化合物半導体で構成されている発光素子において、従来に比べて高輝度発光が可能であるGa N系発光素子の提供を目的とする。また、本発明は、紫外から赤外までの波長領域で発光し、更には白色発光も可能であるGa N系発光素子の提供を目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記した目的を達成するために、本発明においては、活性層が、2種以上のV族元素を含むGa N系化合物半導体で形成されていることを特徴とするGa N系発光素子が提供される。具体的には、基板の上に、Ga Nから成るバッファ層、活性層を構成するGa N系化合物半導体よりもバンドギャップが大きい、例えばGa N、Al Ga NなどのGa N系化合物半導体から成るクラッド層、p-Al Ga Nから成るp型クラッド層、ノンドープのGa N系化合物半導体から成る活性層、n-Al Ga Nから成るn型クラッド層、およびn-Ga Nから成るキャップ層がこの順序で積層された層構造を有し、そして、前記キャップ層の上にはn型電極が形成され、前記p型クラッド層の上にはp型電極が形成されている、Ga N系発光素子が提供される(以後、素子Aという)。

【0012】また、本発明においては、前記活性層が、Ga N系化合物半導体から成る島状の量子ドット構造を含んでいるGa N系発光素子が提供される(以後、素子Bという)。更に本発明においては、前記活性層は、Ga N系化合物半導体から成り、組成と発光層の面積が異なる発光領域を複数個含んでいるGa N系発光素子が提

供される(以後、素子Cという)。

【0013】そして、上記した各素子は、いずれも、その活性層を構成するGa N系化合物半導体が、次式： $GaN_{1-x}As_yP_z$ (ただし、x, yは同時にゼロではなく、 $0 < x + y < 1$ を満足する数である)で示されるGa N系化合物半導体で構成されていることを好適とする。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の発光素子の1例Aを図1に、別の例Bを図2に、更に別の例Cを図3にそれぞれ示す。素子Aは、活性層5が後述するGa N系化合物半導体の均一な層で形成され、そこが発光領域となる素子である。素子Bは、活性層15の中に後述する量子ドット15Aが発光センタとして形成された層構造になっている素子である。また、素子Cは、Ga N系化合物半導体から成る後述の領域25A〜25Eが複数個形成されていて、それら全体が活性層としての発光領域になる素子である。

【0015】これらの素子A, B, Cは、いずれも、活性層がIII-V族化合物半導体であるGa N系化合物半導体で形成されていて、そのGa N系化合物半導体におけるV族元素が、Nを必須とし、更に、As, P, Sbの群から選ばれる1種または2種以上であることを最大の特徴としている。そして、III族元素としては、Ga単独であってもよいが、従来の場合と同様に、Gaの一部がIn, Alなどの他のIII族元素で置換されていてよい。

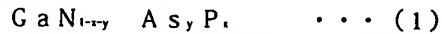
【0016】活性層に用いるGa N系化合物半導体の具体例としては、Ga NP, Ga NAs, Ga NSb, Ga NAsP, Ga NAsSb, Ga NP Sb, In Ga NP, In Ga NAsP, In Al Ga NAsP, In Al Ga NP Sb As, Al Ga NP As, Al Ga NP Sb, Al Ga NAsSbなどをあげることができる。

【0017】活性層が上記したGa N系化合物半導体で構成されていることにより、まず、本発明の発光素子は高輝度で発光する。この理由は明確に説明されているわけではないが、以下に説明するように、形成されたGa N系化合物半導体に結晶欠陥が少ないからであると考えられる。これらのGa N系化合物半導体は、いずれも、例えばMOCVD法で作成される混晶である。例えば、活性層をGa NPで形成する場合、そのGa NPはGa NとGa Pの混晶になっている。

【0018】そして、Ga Nには、前記したように結晶欠陥が生じやすいが、例えばGa Pの場合には結晶成長の過程で結晶欠陥は起こりづらい。そのため、Ga Pに関しては設計目的の組成を有する結晶を得ることが容易である。したがって、結晶成長時におけるP供給源の量を、例えば、設計値より若干高濃度にするなどして適切に調整することにより、このP、すなわちN以外のV族

元素でNの離脱量を補償することができる。その結果、得られたGaNPは、GaN単独の場合に比べれば結晶欠陥が少ないIII-V族化合物半導体の混晶になるからである。

【0019】上記したGaN系化合物半導体のうち、次式：



(ただし、 x 、 y は同時にゼロではなく、 $0 < x + y < 1$ の関係を満たす数)で示されるものは、 x 、 y 値を適宜に選定して活性層を構成すると、紫外から赤外までの任意波長の光を発光する。

【0020】例えば、GaN単結晶のバンドギャップは3.3~3.4eVであり、そのピーク発光波長は360nm程度であり、紫外色発光する。またGaP単結晶のバンドギャップは約2.2eVであり、そのピーク発光波長は560nm程度であり、緑色に発光する。そしてGaAs単結晶のバンドギャップは約1.5eVであって、そのピーク発光波長は890nm程度であり、赤外色発光する。

【0021】(1)式で示した半導体は、GaNとGaAsとGaPとの3元混晶であるが、そのとき、 x 、 y 値をそれぞれ独立して設定してそれに対応する混晶にすると、その3元混晶は、各結晶のバンドギャップとは異なるあるバンドギャップを有する(通常、バンドギャップは小さくなる)。そして、それに対応したピーク発光波長で発光する。

【0022】例えば、(1)式で $y=0$ である $\text{Ga}_{1-x}\text{N}_x\text{P}_x$ において、 x 値を0.15にすると、その結晶バンドギャップは約1.8eVになり、ピーク発光波長は650nm程度であり、赤色発光する。素子Aは、例えば次のようにして製作することができる。例えば、ガスソース分子線エピタキシャル成長法(GSMBE法)により、例えばサファイア基板1の上に、GaNから成るバッファ層2、例えばノンドープGaN層3、例えばp-AlGaNから成るp型クラッド層4、ノンドープGaNから成る活性層5、例えばn-AlGaNから成るn型クラッド層6、例えばn-GaNから成るキャップ層7を順次積層して、図4で示した層構造A₀を製作する。

【0023】ついで、層構造A₀のキャップ層7に例えばプラズマCVD法でSiO₂膜を成膜したのちパターニングし、そのSiO₂膜をマスクにして層構造の一部をp型クラッド層4の途中までエッチング除去してp型クラッド層4の一部表面を表出させる。ついで、SiO₂膜を除去したのち、全面に再度SiO₂膜を成膜し、そこに電極開口部を形成する。そして、キャップ層7の上にn型電極8を形成し、p型クラッド層4の上にp型電極9を形成して素子Aとする。

【0024】n型電極8とp型電極9を駆動すると、活性層5は、前記したように、それを構成するGaN系化

合物半導体の種類に応じて、紫外から赤外の波長領域の光を高輝度で発光する。したがって、組成が異なる

(1)式のGaN系化合物半導体の層を複数積層して、活性層を多層構造にすると、各活性層が、用いた半導体材料固有の光で発光するので、素子Aは多色発光が可能となる。

【0025】その場合、ある活性層は青色発光の材料で構成し、別の活性層は赤色発光の材料で構成し、更に別の活性層は緑色発光の材料で構成し、これら3種類の活性層から成る多層構造にすれば、白色発光も可能となる。なお、層構造A₀は、GSMBE法で形成することによって限定されるものではなく、MOCVD法で形成してもよい。その場合、III族元素の供給源としては、例えばトリメチルガリウム、トリメチルインジウム、トリメチルアルミニウムなどを、N源としては例えばアンモニアを、P源としてはターシャルブチルフォスフィンまたはPH₃、As源としてはターシャルブチルアルシンまたはAsH₃、Sb源としてはターシャルブチルアンチモンを用いればよい。またn型ドーパントとしては例えばシラン、p型ドーパントとしてはビスシクロペンタジエニルマグネシウムを用いればよい。

【0026】また、活性層のGaN系化合物半導体におけるIII族元素としてはGaのみに限定されるものではなく、Gaの一部がIn、Alなどの他のIII族元素、とりわけInで置換されていてもよい。その場合の置換量は組成比で0.5以下程度であることが好ましい。また、図1の素子Aの場合、活性層5の下にp型クラッド層、活性層の上にn型クラッド層が形成された例であるが、活性層5の下にn型クラッド層を、活性層5の上にp型クラッド層を形成しても、同様の効果が得られる。

【0027】なお、n型電極8としては、Ti/Al/Au、Al/Ti/Au、W-Siを、p型電極としては、Ni/Al、Pt/Au、Pd/Pt/Au、Pt/Ni/Au、Ag/Ni/Auなどを用いることができる。次に、素子Bについて説明する。この素子Bは、GaN層の上に、既に説明したGaN系化合物半導体の薄層を成膜すると、当該GaN系化合物半導体は自己整合して微細な単一量子井戸構造型の島状の量子ドット構造に転形し、この量子ドット構造は発光センタとして機能し得るという知見に基づいて開発されたものである。

【0028】したがって、この量子ドット構造をGaNで埋設してGaN層を形成すると、そのGaN層は、量子ドット構造を形成するGaN系化合物半導体の組成に対応した発光波長で発光する発光層になる。この素子Bは例えば次のようにして製作することができる。例えばGSMBE法により、サファイア基板1の上にGaNから成るバッファ層12を成膜し、更にその上に、p-GaNから成るp型層13を形成する(図5)。

【0029】ついで、p型層13の上に、図6で示したように、例えばノンドープGaNから成るGaN系化

合物半導体の層14を成膜する。このときの層14の厚みは10モノレイヤ（ML）以下となるように制御される。好ましくは、1または2ML程度の厚みに制御する。p型層（p-GaN層）13の上に堆積した1MLまたは2ML程度の厚みのGaN系化合物半導体の2次元な層14は、p型層13の上で自己整合して3次元な島状形状に変化し、p型層13の上に散在する複数個の量子ドット構造15Aに転形する（図7）。

【0030】なお、この量子ドット構造15Aが形成されたか否かは、RHEED（高速電子線回折法）などの方法で判定することができる。ついで、図8で示したように、例えばノンドープGaNで量子ドット構造15Aを埋設して、例えば厚みが2〜3nm程度のノンドープGaN層15Bを成膜する。

【0031】このようにして形成された層15は、例えばGaN_P/GaNから成る単一量子井戸型の量子ドット構造の層になっている。それは、量子ドット構造15Aが発光センタとして機能する発光層（活性層）になっている。この層15の上に、更に別の量子ドット構造とノンドープGaNから成る活性層を積層して多層構造とし、そして最後に最上部に、例えばn-GaNから成るn型層16を積層する（図9）。

【0032】そして、得られた層構造に対し、素子Aの場合と同様にしてSiO₂膜の形成、エッチング処理を行い、n型層16の上にn型電極8、p型層13の上にp型電極9をそれぞれ形成して、図2で示した素子Bを製作する。この素子Bの場合、活性層15は、発光センタとして機能する島状の量子ドット構造15Aを内蔵している場合（例えば素子Aの場合）よりも、発光強度は高くなり、発光効率は高く、高輝度発光を実現することができる。

【0033】そして、島状の量子ドット構造15Aの形成に用いるGaN系化合物半導体の種類を適宜に選択することにより、活性層15からの発光を紫外から赤外の波長領域で任意に変えることができる。また、この活性層15を複数積層して多層構造とすることにより、活性層を全体として多重量子井戸構造型にして、十分に大きな発光強度の発光素子にすることができる。

【0034】その場合、ある活性層における量子ドット構造は青色発光する材料で構成し、別の活性層における量子ドット構造は赤色発光する材料で構成し、更に別の活性層における量子ドット構造は緑色発光する材料で構成し、これら3種類の量子ドット構造を含む多層構造にすれば、白色発光も可能となる。次に素子Cについて説明する。

【0035】この素子Cは、図3で示したように、例えばp-GaNから成るp型層23の上に、それぞれ組成が異なるGaN系化合物半導体から成る複数個（図では5個）の発光領域25A、25B、25C、25D、2

5Eが活性層として平面配置され、これら発光領域は例えばn-GaNから成るn型層26で埋設された層構造を有している。そして、n型層26の上にn型電極8が形成され、p型層23の上にp型電極が形成されている。

【0036】この素子Cは、GaN層の上にマスクを用いてGaN系化合物半導体を選択成長させた場合、マスク開口の大きさが変化すると、それに応じて、GaN系化合物半導体の結晶成長速度が変化し、しかも、上記した結晶成長速度が速くなればなるほど、PやAsなどのV族元素の取り込み量が多くなって、得られたGaN系化合物半導体におけるそれらの組成比は高くなるという新たな知見に基づいて開発されたものである。

【0037】この素子Cにおいては、各発光領域25A〜25Eは互いに組成が異なっている。そのため、そのバンドギャップも互いに異なっている。したがって、各発光領域は、それぞれが異なる波長領域で発光する。この素子Cは例えば次のようにして製作することができる。まず、例えばMOCVD法により、サファイア基板1の上に、GaNから成るバッファ層22、p-GaNから成るp型層23を順次積層して図10で示した層構造を製作する。

【0038】ついで、例えば熱CVD法により、上記層構造のp型層23の上にSiO₂膜を成膜したのち、このSiO₂膜にパターニングとエッチングを行って、図11で示したように、複数個の開口部24Aを有するマスク24を形成する。ついで、この上に再びMOCVD法で、GaN系化合物半導体を結晶成長させる。GaN系化合物半導体は、マスクの開口部24Aから表出するp型層23の上に選択成長する。その結果、図12で示したように、開口部24AはGaN系化合物半導体で充填され、発光領域25A〜25Eが形成される。

【0039】ついで、マスク24を除去したのち、表出したp型層23の上にn-GaNを堆積して、上記発光領域25A〜25Eを完全に埋設した状態でn型層26を形成する（図13）。そして、例えばドライエッチングで上記層構造の一部を除去することによりp型層23の一部を表出させ、その表出面およびn型層26の表面に、p型電極9とn型電極8をそれぞれ形成して図3で示した素子Cが製作される。

【0040】上記した一連の製作工程において、図11で示したマスク24の製作時に開口部24Aの開口面積を適切に調整して、ここに選択成長させるGaN系化合物半導体の組成制御が行われる。例えば、GaN系化合物半導体がGaN_Pであり、これをGaNの上に選択成長させる場合、マスク24の開口部24Aの幅（それは開口面積に相当する）とGaN_Pの結晶成長速度との関係は図14で示したような態様になる。

【0041】具体的には、開口幅が1μmであるマスク24を用いた場合、GaN_Pの結晶成長速度は30〜5

0 $\mu\text{m}/\text{hr}$ である。また、開口幅が100 μm であるマスク24を用いた場合には、GaNPの結晶成長速度は1~2 $\mu\text{m}/\text{hr}$ と大幅に小さくなっている。しかもGaNPのPの取り込み量は、結晶成長速度によって大きく変化し、図14に示すように、開口部24Aの開口面積が狭い場合には、Pの組成比が大きいGaNPが選択成長している。逆に開口部の開口面積が広い場合にはPの組成比の小さいGaNPが選択成長する。

【0042】より具体的にいえば、開口面積が1 \times 5 (=5) μm^2 以下の開口部の場合には、GaNPの結晶成長速度は30~50 $\mu\text{m}/\text{hr}$ と速く、P組成が15%程度のGaNPが形成される。また開口面積が20 \times 50 (=1000) μm^2 程度の開口部の場合には、GaNPの結晶成長速度は10~200 $\mu\text{m}/\text{hr}$ と遅くなり、P組成が7~8%程度のGaNPが形成される。そして開口面積が200 \times 300 (=6000) μm^2 以上と大きくした開口部の場合には、GaNPの結晶成長速度は1~2 $\mu\text{m}/\text{hr}$ と大幅に遅くなり、P組成が2%程度のGaNPが形成される。

【0043】したがって、この素子Cの場合、マスク24における開口部24の開口面積の大きさや数を適切に設計することにより、発光領域(活性層)として機能するそれぞれのGa系化合物半導体を変化させることができ、そのことにより、それぞれのGa系化合物半導体のバンドギャップを変化させることができる。例えば、ある発光領域は赤色発光の組成とし、別の発光領域は青色発光の組成とし、更に別の発光領域は緑色発光の組成とし、それら領域を適切な割合で分布させておけば、その素子Cを白色発光させることができる。

【0044】実施例1

次のようにして、図1で示した層構造を有する発光素子Aを製作した。まず、ガスソース分子線エピタキシャル成長法(GSMBE法)で図4で示した層構造A₀を製造した。すなわち、サファイア基板1の上に、N源としてジメチルヒドラジン(5 \times 10⁻⁵ Torr)、Ga源として金属Ga(5 \times 10⁻⁷ Torr)を用い、成長温度640℃で厚み500nmのGaNPバッファ層2を成膜した。更にその上に、N源としてアンモニア(5 \times 10⁻⁶ Torr)、Ga源として金属Ga(5 \times 10⁻⁷ Torr)を用い、成長温度850℃で厚み2 μm のノンドープGaNP層3を成膜した。

【0045】ついで、上記したN源とGa源に、Al(1 \times 10⁻⁷ Torr)とp型ドーパントである金属Mg(5 \times 10⁻⁹ Torr)を加え、成長温度850℃でGSMBEの成長を行い、厚み10 μm のp-AlGaNP層4を成膜したのち、ガス源を切り換え、N源としてアンモニア(5 \times 10⁻⁵ Torr)、Ga源として金属Ga(5 \times 10⁻⁷ Torr)、およびP源としてフォスフィン(5 \times 10⁻⁷ Torr)を用い、成長温度780℃でノンドープGaNP_{0.97}P_{0.03}から成る厚み50nmの活性層5を成膜し

た。

【0046】ついで、ガス源を切り換え、アンモニア(5 \times 10⁻⁶ Torr)、金属Ga(5 \times 10⁻⁷ Torr)、金属Al(1 \times 10⁻⁷ Torr)、およびn型ドーパントである金属Si(5 \times 10⁻⁹ Torr)を用い、成長温度850℃で厚み10 μm のn-AlGaNP層6を成膜した。更にその上に、アンモニア(5 \times 10⁻⁶ Torr)、金属Ga(5 \times 10⁻⁷ Torr)、金属Al(1 \times 10⁻⁷ Torr)、および金属Si(1 \times 10⁻⁸ Torr)を用い、成長温度850℃でn-GaNPから成る厚み10 μm のキャップ層7を成膜して図2で示した層構造A₀を製造した。

【0047】ついで、キャップ層7の表面にプラズマCVD法でSiO₂膜を成膜したのち、フォトリソでパターンニングし、このSiO₂膜をマスクとして湿式エッチングを行って層構造A₀の一部をp-AlGaNP層4の途中までエッチング除去して、p-AlGaNP層4の一部表面を表出させた。SiO₂膜を除去したのち、全面に再度SiO₂膜を成膜し、そこに電極開口部を形成し、キャップ層7の上にTa-Siを蒸着してn型電極8を形成し、更にp-AlGaNP層4の上にNi/Alを順次蒸着してp型電極9を形成して、図1で示した発光素子Aを製造した。

【0048】この発光素子につき、p-n接合間に電圧を印加し、エレクトロルミネッセンス法でその発光ピークと輝度を調べた。発光ピークは425nm付近に存在し、強い青紫色発光を示した。比較のために、活性層5として、アンモニア(5 \times 10⁻⁵ Torr)と金属Ga(5 \times 10⁻⁷ Torr)のみを用い、成長温度850℃で厚み50nmのノンドープGaNP層を成膜したことを除いては、実施例1の発光素子と同じ構造の素子を製造した。この発光素子も、波長380nm付近に紫色の発光ピークが現れたが、その輝度は微弱なものであった。

【0049】実施例2

活性層の半導体材料がGaNP_{0.94}AsP_{0.02}P_{0.04}であったことを除いては、実施例1と同様にして発光素子Aを製造した。この発光素子の発光ピークは460nm付近に存在し、青色発光を示した。

【0050】実施例3

次のようにして図2で示した発光素子Bを製作した。まず、図5で示したように、サファイア基板11の上に、GSMBE法で、Ga源として金属Ga(5 \times 10⁻⁷ Torr)、N源としてジメチルヒドラジン(6 \times 10⁻⁶ Torr)を用い、成長温度700℃で厚み50nmのGaNPバッファ層12を成膜した。ついで、N源としてアンモニア(6 \times 10⁻⁶ Torr)、Ga源として金属Ga(5 \times 10⁻⁷ Torr)、p型ドーパントとして金属Mg(1 \times 10⁻⁸ Torr)を用い、成長温度850℃で厚み2 μm のp-GaNP層13を成膜した。

【0051】ついで、Ga源として金属Ga(5 \times 10⁻⁷ Torr)、N源としてアンモニア(6 \times 10⁻⁶ Torr)、

10

20

30

40

50

P源としてターシャルブチルフォスフィン (1×10^{-6} Torr) を用い、成長温度 850°C で $\text{Ga}_{0.99}\text{P}_{0.01}$ の層14を結晶成長させた(図6)。このとき、 $\text{Ga}_{0.99}\text{P}_{0.01}$ の厚みが $1 \sim 2 \text{ ML}$ となるように成長時間を制御した。

【0052】なお、層14の成長に先立ち、 $p\text{-Ga}_{0.99}\text{N}_{0.01}$ 層13の表面をアンチサーファクタントで表面処理しておいてもよい。結晶成長操作を停止すると、2次元膜である層14は、自己整合を開始して、大きさが $1 \sim 2 \text{ ML}$ 程度である多数の量子ドット構造15Aに変化し、それらが、図7で示したように、 $p\text{-Ga}_{0.99}\text{N}_{0.01}$ 層3の上に島状に散在した。

【0053】この量子ドット構造15AはRHEEDで観察することができた。ついで、Ga源として金属Ga (5×10^{-7} Torr)、N源としてアンモニア (6×10^{-6} Torr) を用い、成長温度 850°C で厚み $2 \sim 3 \text{ nm}$ のノンドープGa_{0.99}N_{0.01}層15Bを成膜して、その中に量子ドット構造15Aを埋設し、図8で示したように、GaNP/GaNから成る単一量子井戸型の活性層15を形成した。

【0054】その後、量子ドット構造15Aの形成とそれを埋設するノンドープGa_{0.99}N_{0.01}層の形成を反復し、単一量子井戸型の活性層15が10層積層されている多層構造の活性層にした。ついで、Ga源として金属Ga (5×10^{-7} Torr)、N源としてアンモニア (6×10^{-6} Torr)、n型ドーパントとしてシラン (1×10^{-4} Torr) を用い、成長温度 850°C で厚み $1 \mu\text{m}$ のn-GaN層16を形成した(図9)。

【0055】ついで、ドライエッチングにより、図9で示した層構造の一部を除去してp-GaN層13の一部を表出せしめ、このp-GaN層13およびn-GaN層16にフォトリソとSiO₂などのマスクを用いて、pn接合形成のために、Pt/Auから成るp型電極9、Al/Ti/Auから成るn型電極8をそれぞれ形成して、素子Bとした。この素子Bを、4V、20mAの条件で駆動した。その結果、図15で示したように、波長 420 nm 付近に高輝度の青色発光が認められた。

【0056】実施例5

次のようにして図3で示した発光素子CをMOCVD法で製作した。まず、図10で示したように、サファイア基板21の上に、Ga源としてトリメチルガリウム (25 sccm)、N源としてアンモニア (2000 sccm) を用い、成長温度 650°C で厚み 50 nm のGa_{0.99}N_{0.01}バッファ層22を成膜し、更にその上に、Ga源としてトリメチルガリウム (25 sccm)、N源としてアンモニア (2000 sccm)、p型ドーパントとしてビスシクロペンタジエニルマグネシウム (5 sccm) を用い、成長温度 1050°C で厚み $2 \mu\text{m}$ のp-GaN層23を成膜した。

【0057】ついで、熱CVD法でp-GaN層23の上に厚み 100 nm 程度のSiO₂膜を成膜したのち、こ

のSiO₂膜にホトレジストでパターンニングし、更にフッ酸を用いた湿式エッチングを行い、図11で示したように、開口面積が異なる複数の開口部24Aを有するマスク24にした。ついで、Ga源としてトリメチルガリウム (25 sccm)、N源としてアンモニア (2000 sccm)、P源としてターシャルブチルフォスフィン (10 sccm) を用い、成長温度 950°C で選択成長を行って、図12で示したように、開口部24Aの中をGaNPから成る発光領域24A~25Eで充填した。

【0058】なお、このときの成長時間は、発光領域の厚みが $3 \sim 100 \text{ nm}$ となるように制御した。このようなGaNPの選択成長により、マスクの各開口部24Aにはその開口面積に応じてxの値が $0.02 \sim 0.15$ となる組成のGa_{0.98}N_{0.02}P_xの混晶が形成される。その場合、混晶がGa_{0.98}N_{0.02}P_{0.02}である場合には、そのGaNP領域(活性層)25A~25Eは青紫色に発光し、またGa_{0.95}N_{0.05}P_{0.15}の場合には、そのGaNP領域(活性層)25A~25Eは赤色に発光する。

【0059】ついで、Ga源としてトリメチルガリウム (25 sccm)、N源としてアンモニア (2000 sccm)、n型ドーパントとしてシラン (5 sccm) を用い、成長温度 1050°C で厚み $1 \mu\text{m}$ のn-GaN層26を形成した。ついで、ドライエッチングにより上記層構造の一部を除去してp-GaN層23の一部を表出させ、このp-GaN層23およびn-GaN層26の上にフォトリソとSiO₂などのマスクを用いて、pn接合形成のために、Pt/Auから成るp型電極9、Al/Ti/Auから成るn型電極8をそれぞれ形成して素子Cにした。

【0060】この素子Cを駆動して、各発光領域25A~25Eを同時に発光させたところ、白色発光が得られた。

【0061】

【発明の効果】以上の説明で明らかのように、本発明のGa_{0.99}N_{0.01}系発光素子は、まず高輝度で発光する。これは、結晶成長時のN元素の離脱に伴う格子欠陥が、他のV族元素によって補償されるからである。また、本発明のGa_{0.99}N_{0.01}系発光素子は、活性層に用いるGa_{0.99}N_{0.01}系化合物半導体において、Nと他のV族元素の組成比を変えることにより、紫外から赤外までの任意の波長領域の光を発光することができ、更には白色発光も可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の発光素子の1例Aを示す断面図である。

【図2】本発明の発光素子の1例Bを示す断面図である。

【図3】本発明の発光素子の1例Cを示す断面図である。

【図4】発光素子Aを製造するための層構造の1例を示す断面図である。

【図5】発光素子Bの製造工程において、サファイア基板の上に、GaNバッファ層とp-GaN層を積層した層構造を示す断面図である。

【図6】図5の層構造の上にGaN系化合物半導体の層を形成した状態を示す断面図である。

【図7】島状の量子ドット構造が形成された層構造を示す断面図である。

【図8】量子ドット構造を埋設する単一量子井戸型の活性層が形成された層構造を示す断面図である。

【図9】多層構造の活性層の上にn-GaN層を形成した層構造を示す断面図である。

【図10】本発明の発光素子Cの製造工程において、サファイア基板の上にGaNバッファ層とp-GaN層を形成した状態を示す断面図である。

【図11】図10の層構造の上に開口面積が異なる開口部を有するマスクを形成した状態を示す断面図である。

【図12】選択成長で発光領域を形成した状態を示す断面図である。

【図13】図12で示した発光領域を埋設してn-GaN層を形成した状態を示す断面図である。

* 20

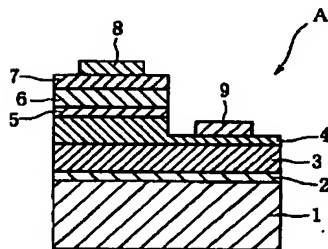
* 【図14】マスクを用いてGaN層の上に選択成長されるGaNの結晶成長速度、組成と、マスクの開口面積との関係を示すグラフである。

【図15】図15は、実施例5の発光素子Cの発光特性を示すグラフである。

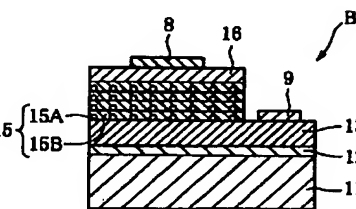
【符号の説明】

1, 11, 21	サファイア基板
2, 12, 22	バッファ層
3	ノンドープGaN層
13, 23	p型層
4	p型クラッド層
5, 15	活性層
15A	量子ドット構造
15B	ノンドープGaN層
6, 16	n型クラッド層
7	キャップ層
8	n型電極
9	p型電極
25A, 25B, 25C, 25D, 25E	発光領域
26	n型層

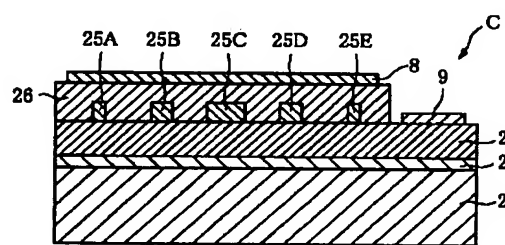
【図1】



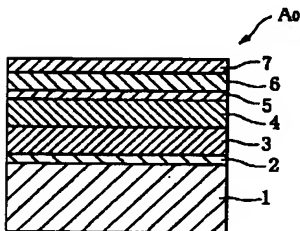
【図2】



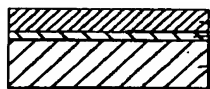
【図3】



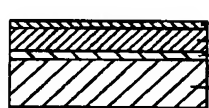
【図4】



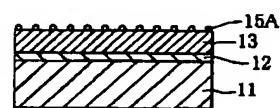
【図5】



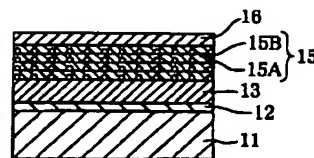
【図6】



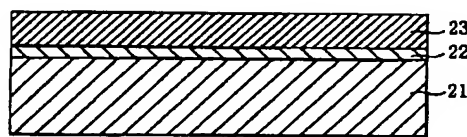
【図7】



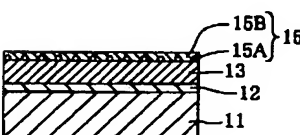
【図9】



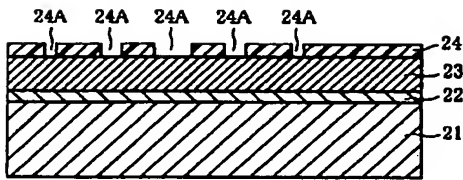
【図10】



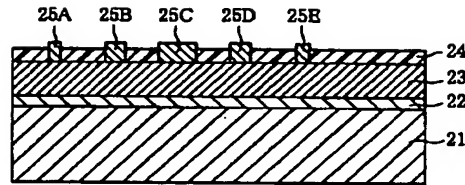
【図8】



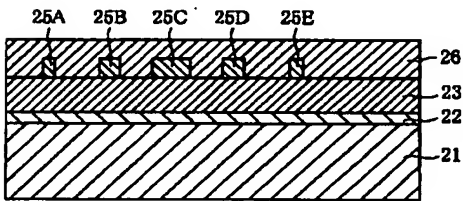
【図11】



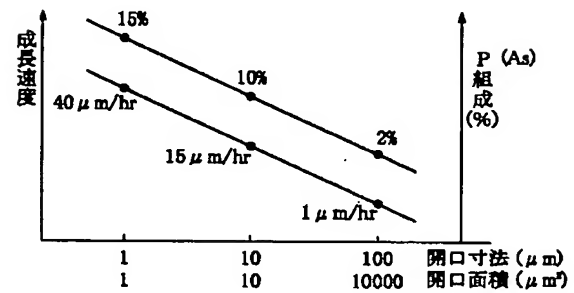
【図12】



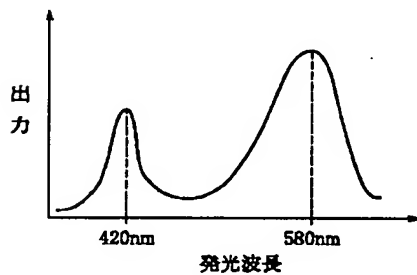
【図13】



【図14】



【図15】



フロントページの続き

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成13年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「高効率電光変換化合物半導体開発 (21世紀のあかり計画) エネルギー使用合理化技術開発」委託研究、産業活力再生特別処置法第30条の適用を受けるもの)